



Cationic diazacyanine dyes.

Patent number: EP0624628
Publication date: 1994-11-17
Inventor: MEISEL KARLHEINRICH DR (DE)
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- international: **C09B44/14; C09B44/00;** (IPC1-7): D06P1/41;
D06P3/24; D06P3/52; D06P3/70; C09B44/14
- european: C09B44/14
Application number: EP19940106398 19940425
Priority number(s): DE19934315383 19930508

Also published as:

 JP6329934 (A)
 DE4315383 (A1)

Cited documents:

 US3585182
 DE2643639
 US3515715
 EP0055224
 FR1486066

Report a data error here

Abstract of EP0624628

Novel cationic diazacyanine dyes of the formula (I) where R<1> is optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl, R<2> is hydrogen, optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl, R<3> is optionally substituted alkoxy carbonyl, optionally substituted aminocarbonyl or cyano, R<4> is hydrogen or optionally substituted alkyl, R<5> is optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl, R<6> is hydrogen, optionally substituted alkyl, halogen, amino optionally substituted by alkyl or aryl, which in turn can each be optionally substituted, cyano, nitro, optionally substituted alkoxy carbonyl, optionally substituted alkyl carbonyl, optionally substituted aralkyl carbonyl, optionally substituted alkylsulphonyl, optionally substituted aralkylsulphonyl, optionally substituted arylsulphonyl or aminosulphonyl optionally substituted by alkyl or aryl, which in turn can each be optionally substituted, and X<-> is an equivalent of an anion customary in dyestuff chemistry, a process for their preparation and their use for dyeing and printing textile fibre materials.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 624 628 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94106398.4

(51) Int. Cl.⁶: **C09B 44/14, //D06P3/24, D06P3/52, D06P3/70, D06P1/41**

(22) Anmeldetag: 25.04.94

(30) Priorität: 08.05.93 DE 4315383

(71) Anmelder: **BAYER AG**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.11.94 Patentblatt 94/46

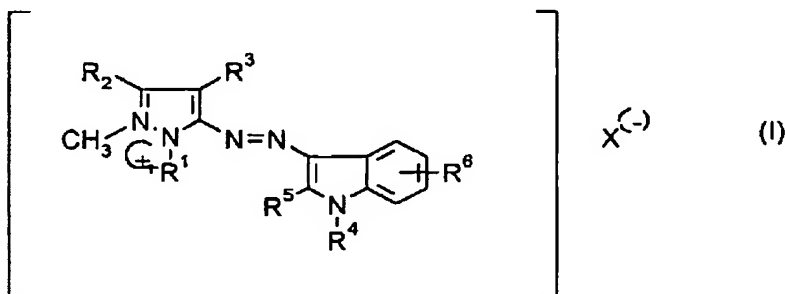
D-51368 Leverkusen (DE)

(94) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

(72) Erfinder: **Melsel, Karlheinz, Dr.
Engstenberger Höhe 11
D-51519 Odenthal (DE)**

(96) **Kationische Diazacyaninfarbstoffe.**

(97) **Neue kationische Diazacyaninfarbstoffe der Formel (I)**



In der

- R¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
R² für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
R³ für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonyl oder Cyano,
R⁴ für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
R⁵ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
R⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Amino, Cyano, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl oder gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Aminosulfonyl und
X^o für ein Äquivalent eines in der Farbstoffchemie üblichen Anions stehen,

ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Färben und Bedrucken von Textilfasermaterialien.

Rank Xerox (UK) Business Services
13.10/3.09/3.3.41

EP 0 624 628 A1

EP 0 624 628 A1

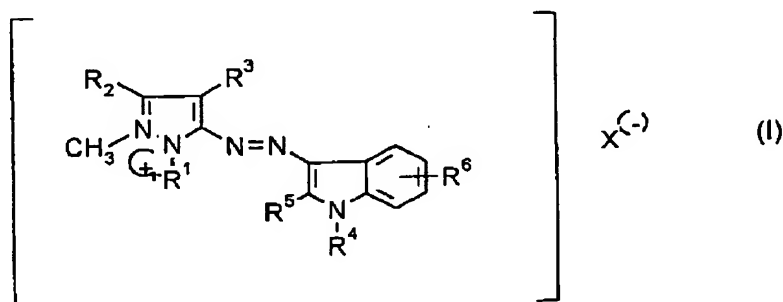
Die vorliegende Erfindung betrifft neue kationische Diazacyaninfarbstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung, ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von Textilfasermaterialien und Textilfasermaterialien, welche mit den neuen kationischen Diazacyaninfarbstoffen gefärbt oder bedruckt sind.

Es wurden kationische Diazacyaninfarbstoffe der Formel (I) gefunden

5

10

15



20

in der

- R¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
 R² für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
 R³ für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonyl
 oder Cyano,
 R⁴ für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
 R⁵ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
 R⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, gegebenenfalls durch Alkyl oder
 Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Amino, Cyano, Nitro,
 gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl-carbonyl, gege-
 benenfalls substituiertes Aralkyl-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl-sulfonyl, gegebenen-
 falls substituiertes Aralkyl-sulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl-sulfonyl oder gegebenenfalls
 durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes
 Aminosulfonyl und
 X^e für ein Äquivalent eines in der Farbstoffchemie üblichen Anions stehen.

35

Bei den Alkylgruppen, bei substituierten Alkylgruppen und solchen in kombinierten Molekülteilen, die Alkylgruppen enthalten, wie in Alkoxy-carbonyl, durch Alkyl substituiertes Amino, Alkyl-carbonyl, Aralkyl-carbonyl, Alkyl-sulfonyl, Aralkyl-sulfonyl und durch Alkyl substituiertes Aminosulfonyl, kann es sich beispielsweise um C₁-C₆-Alkylgruppen handeln.

40

Bei den Arylgruppen, bei substituierten Arylgruppen und solchen in kombinierten Molekülteilen, die Arylgruppen enthalten, wie durch Aryl substituiertes Amino, Aralkyl-carbonyl, Aralkyl-sulfonyl, Aryl-sulfonyl und durch Aryl substituiertes Aminosulfonyl, kann es sich beispielsweise um C₆-C₁₀-Arylgruppen handeln.

Bei Halogengruppen, auch solchen in kombinierten Molekülteilen, die Halogengruppen enthalten, wie durch Halogen substituiertes Alkyl oder Phenoxyl, kann es sich beispielsweise um Fluor, Chlor oder Brom handeln. Besonders bevorzugt ist Chlor.

45

In der Farbstoffchemie übliche Anionen sind beispielsweise Chlorid, Bromid, Sulfat, Methylsulfat, Acetat, Lactat, Tetrafluoroborat, Trichlorzinkat, Tetrachlorzinkat und Tetrachlorferrat.

Bei bevorzugten Farbstoffen der Formel (I) steht

50

- R¹ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, Hydroxy, Carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Amino, Aminocarbonyl, Sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-sulfonyl, C₆-C₁₀-Arylsulfonyloxy-C₁-C₄-Alkyl der Formel Aryl-SO₂-O-alkyl-, Phenoxysulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert ist,
 wobei bei Phenylsubstituenten das Phenyl gegebenenfalls ein- bis viermal durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkoxy der Formel Aryl-alkoxy-, Cyano, Nitro,
 55 Acetyl oder Benzoyl substituiert sein kann, Aminocarbonyl, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, Sulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert sein kann, wobei bei Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe

EP 0 624 628 A1

- gegebenenfalls ihrerseits ein- bis zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, und
 wobei bei Amino-, Aminocarbonyl- oder Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls jeweils ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein kann, oder
 für Phenyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkoxy der Formel Alkoxy-aryl-, Amino, Aminocarbonyl, C₁-C₄-Alkoxysulfonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₆-C₁₀-Arylsulfonyl-oxy-C₁-C₄-alkyl der Formel Aryl-SO₂-O-Alkyl-, Sulfonyl, Phoxysulfonyl, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Carboxyl substituiert ist,
 wobei Aminosubstituenten gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein können und
 wobei bei Aminocarbonyl- und Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls jeweils ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,
 für Wasserstoff für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann wie bei der Definition von Alkyl bei R¹ angegeben oder für Phenyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann wie bei der Definition von Phenyl bei R¹ angegeben,
 für C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl bei R¹ angegeben, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl substituierten Aminocarbonyl bei R¹ angegeben oder für Cyano,
 für Wasserstoff oder für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl bei R¹ angegeben,
 für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl bei R¹ angegeben oder für Phenyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von Phenyl bei R¹ angegeben,
 für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl bei R¹ angegeben, für Chlor, für Amino, Aminocarbonyl oder Aminosulfonyl, die gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein können wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl, das mit diesen Resten substituiert ist, bei R¹ angegeben, für Cyano, für Nitro, für C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, für C₁-C₄-Alkylcarbonyl, für C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkylcarbonyl, für C₁-C₄-Alkylsulfonyl, für C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkylsulfonyl, für C₆-C₁₀-Arylsulfonyl oder für Aminosulfonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal mit C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann und
 für ein Äquivalent von Chlorid, Bromid, Sulfat, Methylsulfat, Acetat, Lactat, Tetrafluorborat, Trichlorzinkat, Tetrachlorzinkat oder Tetrachlorferrat.
 Bei besonders bevorzugten Farbstoffen der Formel (I) steht
 für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Phenyl, Hydroxy, Chlor, Cyano oder Aminocarbonyl substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Amino, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein kann,
 für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Cyano oder Aminocarbonyl substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Cyano substituiert sein kann
 für C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Phenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann oder für Cyano,
 für Wasserstoff oder für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl oder Aminocarbonyl substituiert sein kann, wobei Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,
 für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Chlor oder Cyano substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C₁-C₄-Alkyl, Chlor, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxysulfonyl, Amino oder Aminocarbonyl substituiert sein kann, wobei Amino und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,
 für Wasserstoff, für Chlor, für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkoxy, Amino oder Aminocarbonyl substituiert sein können, wobei Amino und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein können, für Amino, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder

EP 0 624 628 A1

zweimal durch Cyano, Chlor oder Phenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Cyano, für Nitro, für C₁-C₄-Alkoxy, für C₁-C₄-Alkyl, für C₁-C₄-Alkylsulfonyl, für Phenylsulfonyl oder für Aminosulfonyl, das gegebenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann und

X^o die oben angegebene Bedeutung hat.

Bei ganz besonders bevorzugten Farbstoffen der Formel (I) steht

R¹ für Methyl, Ethyl oder Phenyl,

R² für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Cyanomethyl, Aminocarbonylmethyl oder Phenyl,

R³ für Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzoxycarbonyl, Cyano oder Aminocarbonyl,

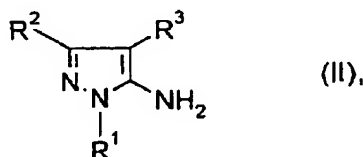
R⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, das gegebenfalls durch eine Phenyl-, Cyano- oder Aminocarbonylgruppe substituiert sein kann, wobei Aminocarbonyl gegebenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,

R⁵ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenfalls durch eine Cyanogruppe substituiert sein kann, oder für Phenyl, das gegebenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl, Amino, Cyano, Aminocarbonyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiert sein kann, wobei Amino gegebenfalls ein- oder zweimal durch Methyl oder Ethyl und Aminocarbonyl gegebenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann und

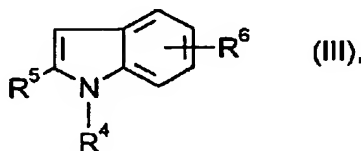
R⁶ für Wasserstoff, für Methyl oder Ethyl, die gegebenfalls durch eine Cyano-, Methoxy-, Ethoxy-, Amino- oder Aminocarbonylgruppe substituiert sein können, wobei Amino gegebenfalls ein- oder zweimal durch Methyl oder Ethyl und Aminocarbonyl gegebenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Amino, das gegebenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl, Cyanomethyl, Cyanethyl, Methylphenyl oder Ethylphenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Cyano, für Nitro, für Methoxycarbonyl, für Ethoxycarbonyl, für Methylsulfonyl, für Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Aminosulfonyl in 5-Stellung und

X^e für ein Äquivalent von Chlorid, Acetat, Trichlorzinkat oder Tetrachlorferrat.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen der Formel (I), das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Verbindung der Formel (II)



in der R¹, R² und R³ die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben, mit Nitrosylschwefelsäure in Gegenwart von Essigsäure und/oder Propionsäure diazotiert, das Diazotierungsprodukt mit einer Verbindung der Formel (III) umsetzt



in der R⁴, R⁵ und R⁶ die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben, kuppelt und die entstandenen Azofarbstoffe mit einem Methylierungsmittel in einem Lösungsmittel methyliert.

Die Diazotierung kann beispielsweise bei Temperaturen unter +10 °C, vorzugsweise unter +5 °C, die Kupplung beispielsweise bei Temperaturen unter +30 °C, vorzugsweise unter +25 °C und die Methylierung beispielsweise bei 40 bis 90 °C, vorzugsweise 70 bis 90 °C durchgeführt werden.

EP 0 624 628 A1

Die Reaktanden werden bevorzugt im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt, man kann jedoch auch einen der Reaktanden im Überschuß einsetzen, beispielsweise die Kupplungskomponente in einer Menge von 1,01 bis 1,20 Mol, bezogen auf das Diazotierungsprodukt der Verbindung der Formel (II).

Methylierungsmittel können beispielsweise Dimethylsulfat, Methylchlorid, Methyljodid, Dimethylcarbonat und Phosphorsäuretrimethylester sein. Als Lösungsmittel für die Methylierung kommen z.B. N-Methylpyrrolidon und Dimethylformamid infrage.

Aus dem nach der Diazotierung, Kupplung und Methylierung vorliegenden Reaktionsgemisch kann man die Farbstoffe der Formel (I), z.B. isolieren, indem man das Reaktionsgemisch auf einen Überschuß Wasser austrägt, Kochsalz zufügt und den Farbstoff der Formel (I) durch Filtration abtrennt und gegebenenfalls wäscht. In manchen Fällen fällt der Farbstoff der Formel (I), gegebenenfalls nach Abkühlung, direkt aus. Man kann dann auf die Zugabe von Kochsalz verzichten.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen der Formel (I) zum Färben und Bedrucken von Textilfasermaterialien. Hierfür sind besonders Textilfasermaterialien geeignet, die aus Polyacrylnitril, sauer modifizierten Polyamiden und/oder sauer modifizierten Polyester bestehen oder eines oder mehrere dieser Materialien enthalten. Das Färben und das Bedrucken solcher Materialien mit den Farbstoffen der Formel (I) kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch Textilfasermaterialien, die mit kationischen Diazacyaninfarbstoffen der Formel (I) gefärbt oder bedruckt sind.

Die erfindungsgemäßen kationischen Diazacyaninfarbstoffe ergeben brillante und farbstarke gelbe bis orangefarbene Färbungen mit hohen Lichtechtheiten und guten Wasch-, Schweiß- und Dekaturechtheiten. Die Farbstoffe sind in einem großen pH-Bereich, z.B. von 2 bis 7, stabil und können gegebenenfalls mit anderen kationischen Farbstoffen kombiniert angewendet werden.

Gegenüber bekannten Diazacyaninfarbstoffen, beispielsweise solchen die der Formel (I) entsprechen, jedoch als Substituent R^3 Wasserstoff oder Methyl enthalten (siehe z.B. US-A 3 585 128, US-A 3 515 715, EP-A 55 224), zeichnen sich die erfindungsgemäßen Farbstoffe insbesondere dadurch aus, daß sie, falls sie in unbeabsichtigter Weise in die Umwelt geraten, dort eine stark verminderte Daphnien-, Fisch- und Algentoxizität aufweisen. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können deshalb mit weniger Aufwand transportiert werden.

30 Beispiele

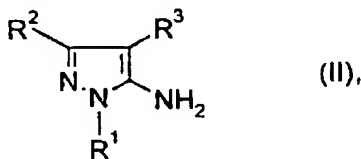
Beispiel 1

a) Diazotierung

In 50 ml 96 Gew.-%iger Schwefelsäure wurden langsam 7,2 g Natriumnitrit eingetragen und 100 ml einer Mischung aus 1 Gew.-Teil Propionsäure und 5 Gew.-Teilen Essigsäure zugegeben. Bei einer Temperatur von weniger als +3 °C wurden langsam 10,9 g 1-Methyl-4-cyano-5-aminopyrazol und 100 ml des oben angegebenen Propionsäure-Essigsäure-Gemisches zugefügt. Es wurde noch 2 Stunden bei einer Temperatur von unter +3 °C nachgerührt.

b) Kupplung

14,5 g 1,2-Dimethylindol wurden in 100 ml des auch bei a) eingesetzten Propionsäure-Essigsäure-Gemisches gelöst und diese Lösung bei Temperaturen unter +5 °C langsam mit der gemäß a) hergestellten Diazoniumsalzlösung versetzt. Die vereinigten Lösungen wurden anschließend mit Natriumacetat auf einen pH-Wert von 5 eingestellt, mit 1,5 l Wasser verdünnt, 10 Minuten verrührt und dann abgesaugt. So wurden 21,9 g des Azofarbstoffs der Formel



erhalten.

c) Methylierung

11,1 g des gemäß b) erhaltenen Azofarbstoffs wurden in 100 ml N-Methylpyrrolidon mit 25 ml Dimethylsulfat 13 Stunden bei 80 °C methyliert. Danach wurde abgekühlt, abgesaugt und mit N-

EP 0 624 628 A1

Methylpyrrolidon gewaschen. Der feuchte Filterkuchen wurde in 400 ml 5 Gew.-%iger wässriger Kochsalzlösung 2 Stunden bei Raumtemperatur verrührt. Dann wurde abgetrennt und der Niederschlag mit 5 Gew.-%iger Kochsalzlösung gewaschen. Es wurden 12,3 g des Farbstoffs der Formel (I) mit $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = CN$, $R^4 = CH_3$, $R^5 = CH_3$ und $R^6 = H$ erhalten. Der λ_{max} -Wert dieses Farbstoffs betrug 458 nm.

Beispiele 2 bis 67

Diese Beispiele wurden analog Beispiel 1 durchgeführt. Dabei wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Produkte erhalten.

EP 0 624 628 A1

Tabelle 1

| ⁵ | Beispiel | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | λ_{\max} |
|--------------|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|----------------|------------------|
| | 2 | Me | H | COOEt | H | Me | H | 424 |
| 10 | 3 | Me | H | COOEt | Me | Me | H | 435 |
| | 4 | Me | H | COOEt | H | Ph | H | 451 |
| | 5 | Me | H | COOEt | Me | Ph | H | 443 |
| 15 | 6 | Me | H | COOEt | Me | 4-Cl-Ph | H | 442 |
| | 7 | Me | H | COOEt | Me | 4-OCH ₃ -Ph | H | 453 |
| | 8 | Me | H | COOEt | Me | Ph | 5-Me | 446 |
| 20 | 9 | Me | H | COOEt | Me | Ph | 6-Cl | 439 |
| | 10 | Ph | H | COOEt | H | Me | H | 440 |
| | 11 | Ph | H | COOEt | Me | Me | H | 447 |
| 25 | 12 | Ph | H | COOEt | H | Ph | H | 461 |
| | 13 | Ph | H | COOEt | Me | Ph | H | 451 |
| | 14 | Me | H | CN | H | Me | H | 453 |
| 30 | 15 | Me | H | CN | Me | Me | H | 458 |
| | 16 | Me | H | CN | H | Ph | H | 480 |
| | 17 | Me | H | CN | Me | Ph | H | 451 |
| 35 | 18 | Me | H | CN | Me | 4-Cl-Ph | H | 469 |
| | 19 | Me | H | CN | Me | 4-OCH ₃ -Ph | H | 478 |
| 40 | 20 | Me | H | CN | Me | Ph | 5-Me | 471 |
| | 21 | Me | H | CN | Me | Ph | 6-Cl | 467 |
| | 22 | Ph | H | CN | H | Me | H | 465 |
| 45 | 23 | Ph | H | CN | Me | Me | H | 468 |
| | 24 | Ph | H | CN | H | Ph | H | 494 |
| | 25 | Ph | H | CN | Me | Ph | H | 481 |

50

55

EP 0 624 628 A1

Tabelle 1- 1. Fortsetzung

| 5 | Beispiel | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | λ_{\max} |
|----|----------|----------------|--------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| | 26 | Ph | Me | CN | Me | H | H | 454 |
| 10 | 27 | Ph | Me | CN | Me | Me | H | 463 |
| | 28 | Ph | Me | CN | H | Ph | H | 493 |
| | 29 | Ph | Me | CN | Me | Ph | H | 480 |
| 15 | 30 | Me | Me | CN | H | Ph | H | 480 |
| | 31 | Me | Me | CN | Me | Ph | H | 468 |
| | 32 | Me | Me | CN | H | Me | H | 452 |
| 20 | 33 | Me | Me | CN | Me | Me | H | 457 |
| | 34 | Ph | CH ₂ CN | CN | H | Ph | H | 488 |
| | 35 | Ph | CH ₂ CN | CN | Me | Ph | H | 473 |
| 25 | 36 | Ph | CH ₂ CN | CN | H | Me | H | 458 |
| | 37 | Ph | CH ₂ CN | CN | Me | Me | H | 464 |
| | 38 | Me | H | CONH ₂ | H | Ph | H | 463 |
| 30 | 39 | Me | H | CONH ₂ | Me | Ph | H | 459 |
| | 40 | Me | H | CONH ₂ | Me | Me | H | 448 |
| 35 | 41 | Ph | H | CONH ₂ | H | Ph | H | 476 |
| | 42 | Ph | H | CONH ₂ | Me | Ph | H | 472 |
| | 43 | Ph | H | CONH ₂ | H | Me | H | 460 |
| 40 | 44 | Ph | H | CONH ₂ | Me | Me | H | 467 |
| | 45 | Me | Me | COOEt | H | Ph | H | 447 |
| | 46 | Me | Me | COOEt | Me | Ph | H | 442 |
| 45 | 47 | Me | Me | COOEt | Me | Me | H | 433 |
| | 48 | Ph | Me | COOEt | H | Ph | H | 429 |
| | 49 | Ph | Me | COOEt | Me | Ph | H | 423 |

50

55

EP 0 624 628 A1

Tabelle 1- 2. Fortsetzung

| 6 | Beispiel | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | λ_{max} |
|----|----------|----------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|
| | 50 | Ph | Me | COOEt | H | Me | H | 418 |
| 10 | 51 | Ph | Me | COOEt | Me | Me | H | 424 |
| | 52 | Me | Me | COOMe | Me | Me | H | 432 |
| | 53 | Ph | Me | COOMe | H | Ph | H | 436 |
| 15 | 54 | Ph | Me | COOMe | Me | Ph | H | 444 |
| | 55 | Ph | Me | COOMe | H | Me | H | 414 |
| | 56 | Me | CH ₂ CN | CN | H | Ph | H | 472 |
| 20 | 57 | Me | CH ₂ CN | CN | Me | Ph | H | 466 |
| | 58 | Me | CH ₂ CN | CN | H | Me | H | 438 |
| | 59 | Me | CH ₂ CN | CN | Me | Me | H | 452 |
| 25 | 60 | Me | Ph | CN | H | Ph | H | 476 |
| | 61 | Me | Ph | CN | Me | Ph | H | 464 |
| | 62 | Ph | Ph | CN | H | Ph | H | 482 |
| 30 | 63 | Ph | Ph | CN | Me | Ph | H | 478 |
| | 64 | Ph | Ph | CN | H | Me | H | 454 |
| | 65 | Ph | Ph | CN | Me | Me | H | 463 |
| 35 | 66 | Me | H | COOMe | H | Ph | H | 461 |
| | 67 | Me | H | COOMe | Me | Ph | H | 442 |

40 Me = Methyl, Et = Ethyl, Ph = Phenyl

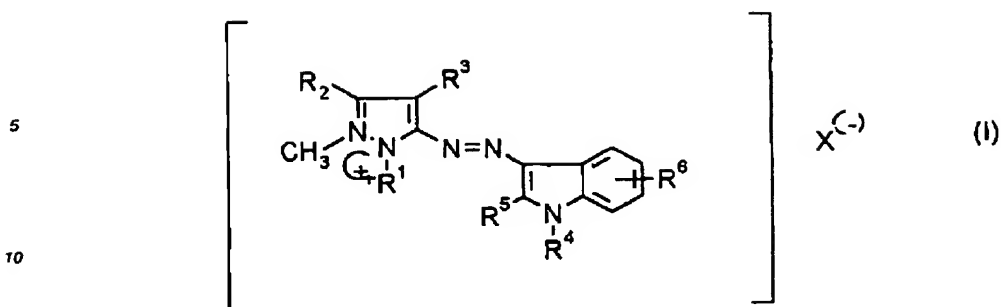
45 Patentansprüche

1. Kationische Diazacyaninfarbstoffe der Formel (I)

50

55

EP 0 624 628 A1



- 15 in der
- R¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
- R² für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
- R³ für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminocarbo-
- 20 nyl oder Cyano,
- R⁴ für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
- R⁵ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
- R⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, gegebenenfalls durch Alkyl
- 25 oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Amino, Cyano, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylcar-
- bonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl
- oder gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Aminosulfonyl und
- X⁻ für ein Äquivalent eines in der Farbstoffchemie üblichen Anions stehen.

30 2. Farbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I)

- R¹ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, Hydroxy, Carbonyl, C₁-C₄-
- 35 Alkoxy-carbonyl, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Amino, Aminocarboxyl, Sulfo-
- nyl, C₁-C₄-Alkoxy-sulfonyl, C₆-C₁₀-Arylsulfonyloxy-C₁-C₄-Alkyl der Formel Aryl-SO₂-O-alkyl-,
- Phenoxy-sulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert ist,
- wobei bei Phenylsubstituenten das Phenyl gegebenenfalls ein- bis viermal durch C₁-C₄-Alkyl,
- Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkoxy der Formel Aryl-alkoxy-, Cyano,
- 40 Nitro, Hydroxy, Amino, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl,
- Phenyl, Acetyl oder Benzoyl substituiert sein kann, Aminocarboxyl, das gegebenenfalls
- seinerseits ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, Sulfonyl,
- C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert sein kann, wobei bei Amino-, Aminocar-
- 45 boxyl- oder Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls jeweils ein- oder
- zweimal durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein kann, oder
- für Phenyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkoxy
- 50 der Formel Alkoxy-aryl-, Amino, Aminocarboxyl, C₁-C₄-Alkoxy-sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl,
- C₆-C₁₀-Arylsulfonyl-oxy-C₁-C₄-alkyl der Formel Aryl-SO₂-O-Alkyl-, Sulfonyl, Phenoxy-sulfonyl,
- Cyano, Nitro, Hydroxy oder Carboxyl substituiert ist,
- wobei Aminosubstituenten gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder
- Acetyl substituiert sein können und
- 55 wobei bei Aminocarboxyl- und Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls
- jeweils ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,
- R² für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann
- wie bei der Definition von Alkyl bei R¹ angegeben oder für Phenyl, das gegebenenfalls in
- 60 gleicher Weise substituiert sein kann wie bei der Definition von Phenyl bei R¹ angegeben,
- R³ für C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie
- 65 bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl bei R¹ angegeben, für Aminocarboxyl, das gegebenenfalls
- in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl substituierten
- Aminocarboxyl bei R¹ angegeben oder für Cyano,

EP 0 624 628 A1

- R^4 für Wasserstoff oder für C_1-C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C_1-C_4 -Alkyl bei R^1 angegeben,
 R^5 für C_1-C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C_1-C_4 -Alkyl bei R^1 angegeben oder für Phenyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von Phenyl bei R^1 angegeben,
 R^6 für Wasserstoff, für C_1-C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C_1-C_4 -Alkyl bei R^1 angegeben, für Chlor, für Amino, Aminocarbonyl oder Aminosulfonyl, die gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein können wie bei der Definition von C_1-C_4 -Alkyl, das mit diesen Resten substituiert ist, bei R^1 angegeben, für Cyano, für Nitro, für C_1-C_4 -Alkoxy, für C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, für C_6-C_{10} -Aryl- C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, für C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, für C_6-C_{10} -Aryl- C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, für C_6-C_{10} -Arylsulfonyl oder für Aminosulfonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal mit C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann und
 X^o für ein Äquivalent von Chlorid, Bromid, Sulfat, Methylsulfat, Acetat, Lactat, Tetrafluorborat, Trichlorzinkat, Tetrachlorzinkat oder Tetrachlorferrat stehen.

3. Farbstoffe nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I)

- R^1 für C_1-C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Phenyl, Hydroxy, Chlor, Cyano oder Aminocarbonyl substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Amino, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C_1-C_4 -Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein kann,
 R^2 für Wasserstoff, für C_1-C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Cyano oder Aminocarbonyl substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkoxy, Carbonyl oder Cyano substituiert sein kann
 R^3 für C_1-C_4 -Alkoxy, Carbonyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Phenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann oder für Cyano,
 R^4 für Wasserstoff oder für C_1-C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Chlor, Cyano, C_1-C_4 -Alkoxy, Carbonyl, Phenyl oder Aminocarbonyl substituiert sein kann, wobei Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,
 R^5 für C_1-C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Chlor oder Cyano substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C_1-C_4 -Alkyl, Chlor, Cyano, Nitro, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkoxy, Carbonyl, Sulfonyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Sulfonyl, Amino oder Aminocarbonyl substituiert sein kann, wobei Amino und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,
 R^6 für Wasserstoff, für Chlor, für C_1-C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C_1-C_4 -Alkoxy, Amino oder Aminocarbonyl substituiert sein können, wobei Amino und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl substituiert sein können, für Amino, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C_1-C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Cyano, Chlor oder Phenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Cyano, für Nitro, für C_1-C_4 -Alkoxy, Carbonyl, für C_1-C_4 -Alkyl, Carbonyl, C_1-C_4 -Alkyl, Sulfonyl, für Phenyl, Sulfonyl oder für Aminosulfonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann stehen und
 X^o die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat.

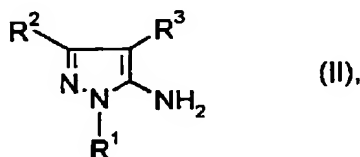
4. Farbstoff nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I)

- R^1 für Methyl, Ethyl oder Phenyl,
 R^2 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Cyanomethyl, Aminocarbonylmethyl oder Phenyl,
 R^3 für Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzoxycarbonyl, Cyano oder Aminocarbonyl,
 R^4 für Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls durch eine Phenyl-, Cyano- oder Aminocarbonylgruppe substituiert sein kann, wobei Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,
 R^5 für C_1-C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls durch eine Cyanogruppe substituiert sein kann, oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl, Amino, Cyano, Aminocarbonyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiert sein kann, wobei

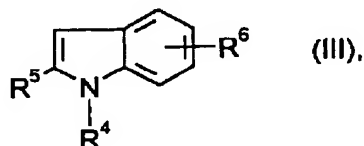
EP 0 624 628 A1

Amino gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl oder Ethyl und Aminocarbonyl
 gegebenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann und
 für Wasserstoff, für Methyl oder Ethyl, die gegebenenfalls durch eine Cyano-, Methoxy-,
 Ethoxy, Amino- oder Aminocarbonylgruppe substituiert sein können, wobei Amino gegeb-
 5 enfalls ein- oder zweimal durch Methyl oder Ethyl und Aminocarbonyl gegebenfalls ein-
 oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Amino, das
 gegebenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl, Cyanmethyl, Cyanethyl, Methylphenyl
 oder Ethylphenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenfalls ein- oder
 10 zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Cyano, für Nitro, für
 Methoxycarbonyl, für Ethoxycarbonyl, für Methylsulfonyl, für Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl
 oder Aminosulfonyl in 5-Stellung und
 X^o für ein Äquivalent von Chlorid, Acetat, Trichlorzinkat oder Tetrachlorferrat stehen.

5. Verfahren zur Herstellung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen des Anspruchs 1, dadurch gekenn-
 15 zeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II)



in der R¹, R² und R³ die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben, mit Nitrosylschwefelsäure in
 Gegenwart von Essigsäure und/oder Propionsäure diazotiert, das Diazotierungsprodukt mit einer
 Verbindung der Formel (III) umsetzt



in der R⁴, R⁵ und R⁶ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,
 kuppelt und die entstandenen Azofarbstoffe mit einem Methylierungsmittel in einem Lösungsmittel
 methyliert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazotierung unter +10 °C, die
 Kupplung unter +30 °C und die Methylierung bei 40 bis 90 °C durchführt.
7. Verfahren nach Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kupplungskomponente in
 einer Menge von 1,01 bis 1,20 Mol, bezogen auf das Diazotierungsprodukt der Verbindung der Formel
 (II) einsetzt.
8. Verwendung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen des Anspruchs 1 zum Färben und Bedrucken von
 Textilfasermaterialien.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Textilfasermaterialien um
 solche handelt, die aus Polyacrylnitril, sauer modifizierten Polyamiden oder sauer modifizierten Polye-
 65 stern bestehen oder eines oder mehrere dieser Materialien enthalten.
10. Textilfasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit kationischen Diazacyaninfarbstoffen des
 Anspruchs 1 gefärbt oder bedruckt sind.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 6398

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5) |
| D,X | US-A-3 585 182 (J.M.STRALEY ET AL.) * Spalte 4, Zeilen 9-70; Spalte 5, Zeilen 41-48 * * Spalte 27, Zeile 20 - Spalte 28, Zeile 31; Beispiele 69,70 * | 1-10 | C09B44/14 //D06P3/24, D06P3/52, D06P3/70, D06P1/41 |
| D,Y | --- | 5-10 | |
| Y | DE-A-26 43 639 (PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN) * Seite 7, Absatz 3 - Seite 8, Absatz 1; Ansprüche 3,4 * | 5-10 | |
| A,D | US-A-3 515 715 (J.M.STRALEY ET AL.) * Ansprüche; Beispiele * | 1-10 | |
| A,D | EP-A-0 055 224 (CIBA-GEIGY AG.) * Beispiele 1,7,8,9 * | 1-10 | |
| A | FR-A-1 486 066 (J.R. GEIGY S.A.) * Zusammenfassung; Ansprüche * | 1-10 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | BEFORSCHTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) C09B |
| Recherchenamt DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 25. August 1994 | Prüfer Ginoux, C |
| KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : schriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überausnahmendes Dokument | | | |

EP 94 10 6398 (PUB.02)